

PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
Internationales Büro



INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

<p>(51) Internationale Patentklassifikation <sup>6</sup> : C08L 77/00, C08K 7/00, 3/34, C08J 5/18</p>	<p>A1</p>	<p>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: <b>WO 98/05716</b>  (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 12. Februar 1998 (12.02.98)</p>
<p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP97/03900 (22) Internationales Anmeldedatum: 21. Juli 1997 (21.07.97)  (30) Prioritätsdaten: 196 31 348.1 2. August 1996 (02.08.96) DE  (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF AK- TIENGESELLSCHAFT (DE/DE); D-67056 Ludwigshafen (DE).  (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): GÖTZ, Walter (DE/DE); Dhauner Strasse 79, D-67067 Ludwigshafen (DE). GLÜCK, Alexander (DE/DE); Marcigny Strasse 21, D-67251 Frein- sheim (DE). HERCHENBACH, Jochen (DE/DE); Nieder- hutstrasse 70, D-53474 Bad Neuenahr-Ahrweiler (DE).  (74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; D-67056 Ludwigshafen (DE).</p>		<p>(81) Bestimmungsstaaten: AL, AU, BG, BR, CA, CN, CZ, GE, HU, IL, JP, KR, LT, LV, MX, NO, NZ, PL, RO, RU, SG, SI, SK, TR, UA, US, eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).  Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i></p>
<p>(54) Title: SOLID-CONTAINING POLYAMIDE FOILS (54) Bezeichnung: FESTSTOFFHALTIGE POLYAMIDFOLIEN (57) Abstract  Foil consist of (A) 55 to 99 wt % of at least one thermoplastic polyamide; (B) 0.1 to 15 wt % of a mineral filler with a length/diameter (L/D) ratio from 1:5 to 1:100; (C) 0 to 30 wt % of other additives and treatment auxiliary agents. The sum of the percentages by weight of components (A) to (C) always equals 100 %.  (57) Zusammenfassung  Folien, bestehend aus A) 55 bis 99 Gew.-% mindestens eines thermoplastischen Polyamids; B) 0,1 bis 15 Gew.-% eines mineralischen Füllstoffes mit einem Länge/Durchmesser (L/D)-Verhältnis von 1:5 bis 1:100; C) 0 bis 30 Gew.-% weiterer Zusatzstoffe und Verarbeitungshilfsmittel, wobei die Summe der Gewichtsprozente der Komponenten A) bis C) jeweils 100 % ergibt.</p>		

### LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauritanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

## Feststoffhaltige Polyamidfolien

## Beschreibung

5

Die Erfindung betrifft

- A) 55 bis 99 Gew.-% mindestens eines thermoplastisches Polyamids
- 10 B) 0,1 bis 15 Gew.-% eines mineralisches Füllstoffes mit einem Länge/Durchmesser (L/D)-Verhältnis von 1:5 bis 1:100
- C) 0 bis 30 Gew.-% weiterer Zusatzstoffe und Verarbeitungshilfsmittel,

15

wobei die Summe der Gewichtsprozente der Komponenten A) bis C) jeweils 100 % ergibt.

- Weiterhin betrifft die Erfindung Verfahren zur Herstellung der
- 20 erfindungsgemäßen Folien sowie biaxial oder monoaxial orientierte Folien erhältlich gemäß den erfindungsgemäßen Verfahren. Darüber hinaus betrifft die Erfindung die Verwendung der erfindungsgemäßen Folien, insbesondere für Verpackungsanwendungen und zur Herstellung von Mehrschichtfolien sowie die hier bei erhältlichen
- 25 Mehrschichtfolien.

- Polyamide, welche mineralische Füllstoffe enthalten, sind bekannt. Derartige Formmassen eignen sich für Spritzgußanwendungen, wobei bis zu 50 % Füllstoff in der Polymermatrix enthalten sein
- 30 können. Die Pa-Matrix weist ein für Spritzgußanwendungen übliches Molekulargewicht auf, wobei Viskositätszahlen (VZ) von 100 bis 170 ml/g üblich sind.

- Polyamidfolien sowohl unorientiert als auch mono- oder biaxial
- 35 orientierter Art und ihre Anwendungen sind bekannt; z.B. aus DE-A 28 50 182, DE-A 28 50 181 und DE-A 34 26 723. Diesen Folien können Feststoffe wie Pigmente (z.B.  $\text{TiO}_2$ ), Nukleierungsmittel (Talkum, Aluminiumoxid) oder Antiblockmittel (Siliziumdioxid, Zeolith, Calciumcarbonat) enthalten. Dabei handelt es sich in der
- 40 Regel um kugel- bis quaderförmige Feststoffe, die in Mengen bis zu 0,1 Gew.-% zugesetzt werden (siehe JP-A 08/73734).

- Aus der DE-A 41 41 292 sind biaxial orientierte Folien aus einer Mischung aus aliphatischem und aromatischen Polyamid mit modifiziertem Polyolefin und einem Pigment bekannt, wobei  $\text{TiO}_2$  mit einer
- 45 Partikelgröße von 0,01-15  $\mu\text{m}$  eingesetzt wird.

Polyamidfolien (unorientiert oder biaxial orientiert) werden häufig zur Verpackung von Lebensmitteln als Barrierefolie eingesetzt. Polyamid wirkt dabei als Barrieremedium vor allem gegen den Zutritt von Sauerstoff zum verpackten Lebensmittel, während die Sperrwirkung gegen den Austritt von Wasser aus dem Lebensmittel (Austrocknung) geringer ist. Zur Verbesserung der H<sub>2</sub>O-Sperrwirkung wird Coextrusion mit Polyolefinen, zur noch weiteren Erhöhung der O<sub>2</sub>-Sperrwirkung wird Coextrusion mit EVOH angewandt. Coextrusion ist allerdings ein aufwendiges Verfahren, da unter Berücksichtigung der notwendigen Haftvermittler-Lagen mindestens 3 Extruder für die verschiedenen Komponenten sowie ein aufwendiger Mehrschicht-Extrusionskopf notwendig ist.

Als Beispiel für coextrudierte Folien sei JP-A 63/283836 genannt.

Ein weiteres Mittel zur Verbesserung der Sperrwirkung von Polyamiden ist die Zumischung von teilaromatischen amorphen Polyamiden des Typs PA 6I/6T oder PA MXD6 zu Standard-Polyamiden (vor allem zu PA6). Dabei sind Zusatz-Mengen in der Größenordnung von 10-40 % notwendig. Dies ist nicht nur aufgrund des hohen Preises, sondern auch aufgrund der damit stark veränderten mechanischen und optischen Eigenschaften sowie der verschlechterten Verarbeitbarkeit der Polyamide von Nachteil (s. EP-A 358 038).

Biaxialorientierte Schlauchfolien werden insbesondere in der Wurstindustrie verwendet. Dabei wird die Rohwurst (Brät) in Schlauchfolienabschnitte gefüllt, an beiden Enden verschlossen und gekocht. Durch den für biaxial orientierte Folien typischen Kochschrumpf wird eine prall gefüllte, runde Wurst erhalten. Die Folie dient hier sowohl als Herstellungs-Hilfsmittel als auch als Verkaufsverpackung bis zum Aufschneiden, so daß zur verbesserten Haltbarkeit des Inhalts eine niedrige Permeation gefordert ist.

Eine weitere Forderung besteht in einem - neben verbesserten Permeationswerten - verbesserten Verarbeitungsverhalten bei der Herstellung von Blasfolien, vor allem biaxial verstreckten Blasfolien. Ferner ist eine hohe Durchmesserkonstanz (Kalibergenauigkeit) vor allem für die Herstellung industriell vorgeschnittener und verpackter Wurstwaren wesentlich, da der Hersteller zur Einhaltung des Mindestfüllgewichtes bei Durchmesserschwankungen eine sog. Übermenge verpacken muß.

Der vorliegenden Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, Polyamidfolien sowie Verfahren zu ihrer Herstellung zur Verfügung zu stellen, wobei die Folien eine gute Sauerstoff- und Wasserperma-

tion und bei der Verarbeitung eine gute Kalibergenauigkeit aufweisen sollen.

Diese Aufgabe wurde die eingangs definierten Polyamidfolien gelöst.

Bevorzugte Ausführungsformen sowie Verfahren zur Herstellung der Folien und deren Verwendung sind den Unteransprüchen zu entnehmen.

10

Überraschenderweise wurde gefunden, daß durch Zugabe von größeren Mengen eines mineralischen Feststoffes, insbesondere plättchenförmiger Schichtsilikate, mit bestimmtem Längen/Durchmesser (L/D) Verhältnis sowohl die Sauerstoff- als auch die Wasserbarriere-

15 eigenschaften der Monofolien verbessert werden.

Insbesondere konnte überraschenderweise durch den Zusatz dieser mineralischen Feststoffe die Kalibergenauigkeit bei der Herstellung von mono- oder biaxial orientierten Folien verbessert werden und ein Polyamid mit niedrigerem Molekulargewicht eingesetzt werden.

Die Komponente A) besteht bei den erfindungsgemäßen Folien aus 55 bis 99, bevorzugt 67 bis 99, insbesondere 80 bis 99 und ganz besonders 85 bis 98 Gew.-% mindestens eines thermoplastischen Polyamids. Selbstverständlich können auch Mischungen der nachstehenden Polyamide in den erfindungsgemäßen Folien eingesetzt werden.

30 Die Polyamide der erfindungsgemäßen Folien weisen im allgemeinen eine Viskositätszahl von 150 bis 300 ml/g, vorzugsweise von 170 bis 250 und insbesondere von 185 bis 225 ml/g auf, bestimmt an einer 0,5 gew.-%igen Lösung in 96 gew.-%iger Schwefelsäure bei 25°C gemäß ISO 307.

35

Halbkristalline oder amorphe Harze, wie sie z.B. in den amerikanischen Patentschriften 2 071 250, 2 071 251, 2 130 523, 2 130 948, 2 241 322, 2 312 966, 2 512 606 und 3 393 210 beschrieben werden, sind bevorzugt.

40

Beispiele hierfür sind Polyamide, die sich von Lactamen mit 7 bis 13 Ringgliedern ableiten, wie Polycaprolactam, Polycapryllactam und Polylaurinlactam sowie Polyamide, die durch Umsetzung von Dicarbonsäuren mit Diaminen erhalten werden.

45

Als Dicarbonsäuren sind Alkandicarbonsäuren mit 4 bis 12, insbesondere 6 bis 10 Kohlenstoffatomen und aromatische Dicarbonsäuren einsetzbar. Hier seien nur Adipinsäure, Azelainsäure, Sebacinsäure, Dodecandisäure und Terephthal- und/oder Isophthalsäure als  
5 Säuren genannt.

Als Diamine eignen sich besonders Alkandiamine mit 6 bis 12, insbesondere 6 bis 8 Kohlenstoffatomen sowie m-Xylylendiamin, Di-(4-aminophenyl)methan, Di-(4-aminocyclohexyl)-methan, 2,2-Di-  
10 (4-aminophenyl)-propan oder 2,2-Di-(4-aminocyclohexyl)-propan.

Bevorzugte Polyamide sind Polycaprolactam und Copolyamide 6/66 sowie Copolyamide aus Caprolactam und Terephthalsäure/Isophthalsäure (z.B. PA 6/6T, PA 6/6I).

15 Insbesondere bevorzugt sind Copolyamide 6/66, wobei der Anteil an Caprolactam-Monomeren vorzugsweise 80 bis 95 Gew.-% bezogen auf das Copolyamid beträgt.

20 Weiterhin bevorzugt sind Mischungen der vorstehenden Polyamide, wobei insbesondere bis zu 25 Gew.-% aus teilaromatischen und/oder amorphen Polyamiden wie PA6I oder PA6/6T bestehen können.

Die Komponente B) besteht bei den erfindungsgemäßen Polyamidfo-  
25 llen aus einem mineralischen Füllstoff mit einem Länge/Durchmesser-  
verhältnis (L/D) von 1:5 bis 1:100, welcher in Mengen von 0,1 bis 15, vorzugsweise 0,2 bis 10, insbesondere 0,5 bis 5 und ganz besonders 1 bis 2,5 Gew.-%, bezogen auf A) bis C) enthalten ist.

30 Das L/D-Verhältnis beträgt vorzugsweise 1:10 bis 1:40 und insbesondere 1:15 bis 1:25. Das L/D Verhältnis kann durch Raster-  
elektronenmikroskopische Aufnahmen bestimmt werden, wobei von mindestens 50 Füllstoffteilchen Länge und Durchmesser ermittelt  
35 wird.

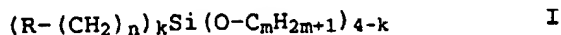
Der mittlere Durchmesser des mineralischen Feststoffes beträgt vorzugsweise 0,1 bis 50 µm, insbesondere 1 bis 20 µm.

40 Bevorzugte mineralische Feststoffe sind blättchenförmige Schichtsilikate, wobei Glimmer (Kaliumaluminiumsilikat) besonders bevorzugt eingesetzt wird.

Sind SiO<sub>4</sub> Tetraeder zu zweidimensionalen Netzwerken verbunden, so  
45 ist die empirische Formel für das Anion (Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub><sup>2-</sup>)<sub>n</sub>. Die einzelnen Schichten sind durch die dazwischen liegende Kationen miteinander

verbunden. Für nähere Einzelheiten sei auf F.A. Cotton, G. Wilkinson, 3. Aufl. S.333, Verlag Chemie, 1974 verwiesen.

Die erfindungsgemäß eingesetzten, Füllstoffe können mit einem Silan der allgemeinen Formel I



in der R NH<sub>2</sub>-, CH<sub>2</sub>-CH- oder HO-, und



m eine ganze Zahl von 1 bis 5,  
n eine ganze Zahl von 1 bis 10  
k eine ganze Zahl von 1 bis 3 bedeuten,  
behandelt sein.

Bevorzugte Silane der allgemeinen Formel I sind nach den bisherigen Beobachtungen solche, in denen R für die Amino- oder die Epoxigruppe steht, und n = 1, 2, 3 oder 4, m = 1 oder 2 und k = 1 bedeuten. Beispielhaft seien genannt: Aminopropyltrimethoxysilan, Aminobutyltrimethoxysilan, Aminopropyltriethoxysilan, Aminobutyltriethoxysilan, 2,3-Epoxipropyltrimethoxysilan, 3,4-Epoxibutyltrimethoxysilan, 2,3-Epoxipropyltriethoxysilan, 3,4-Epoxibutyltriethoxysilan.

Die erfindungsgemäß verwendeten Silane I sind großteils käuflich (s. beispielsweise Degussa Silane, Schriftenreihe Pigmente Nr. 75, Degussa AG) und in an sich bekannter Weise, beispielsweise wie in US 2 930 809 ausführlich beschrieben, herstellbar.

Die Behandlung der erfindungsgemäß eingesetzten Füllstoffe nimmt man in der Regel so vor, daß man zu einer wäßrigen Dispersion des Füllstoffs, die zusätzlich Emulgatoren enthalten kann, das Silan der allgemeinen Formel I, bevorzugt unter Rühren, zusetzt. Hier- bei reagieren in der Regel die Alkoxygruppen des Silans I mit den üblicherweise vorhandenen OH-Gruppen an der Oberfläche des Füllstoffes unter Bildung von Si-O-Metall-Bindungen.

Das Silan kann man in einer Menge im Bereich von 0,05 bis 5, bevorzugt von 0,1 bis 1, besonders bevorzugt von 0,2 bis 0,4 Gew.-%, bezogen auf die Füllstoffmenge, einsetzen.

Neben den wesentlichen Komponenten A) und B) können die Formmassen zur Herstellung der Polyamidfolien weitere Zusatzstoffe und Verarbeitungshilfsmittel C) enthalten. Deren Anteil beträgt in der Regel bis zu 30 Gew.-% vorzugsweise bis zu 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponenten A) bis C).

Übliche Zusatzstoffe sind beispielsweise Stabilisatoren und Oxidationsverzögerer, Mittel gegen Wärmezersetzung und Zersetzung durch ultraviolettes Licht, Gleit- und Entformungsmittel, Farbstoffe, Pigmente, Weichmacher und Flammenschutzmittel und für Polyamid geeignete Kautschuke (auch als Schlagzähmodifizier oder kautschukelastische Polymerisate bezeichnet).

Oxidationsverzögerer und Wärmestabilisatoren, die den thermoplastischen Massen gemäß der Erfindung zugesetzt werden können, sind Kupfer-(I)-Halogenide, z.B. Chloride, Bromide oder Iodide oder deren Mischungen sowie Mischungen mit Natrium- oder Kaliumhalogeniden oder Komplexe der Kuperhalogenide z.B. als Triphenylkomplexverbindungen. Ferner kann man sterisch gehinderte Phenole, vorzugsweise in Konzentration bis zu 1 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Mischung, einsetzen.

Gleit- und Entformungsmittel, die man in der Regel bis zu 1 Gew.-% der thermoplastischen Masse zusetzen kann, sind, beispielsweise langkettige Fettsäuren oder deren Derivate wie Stearinsäure, Stearylalkohol, Stearinsäurealkylester und -amide sowie Ester des Pentaerythrits mit langkettigen Fettsäuren. Bevorzugt sind Calciumstearat, Zinkstearat und Ethylen-bis-stearylamid. Als Antiblockmittel seien  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Na AlSiO}_3$  und  $\text{CaCO}_3$ -Partikel genannt

Weiterhin können organische Farbstoffe wie Nigrosin, Pigmente wie Titandioxid, Cadmiumsulfid, Cadmiumselenid, Phthalocyanine, Ultramarinblau und Ruß als Farbstoffe zugesetzt werden.

Als Keimbildungsmittel können Natriumphenylphosphinat, Aluminiumoxid, Siliziumdioxid, Nylon 22 sowie bevorzugt Talkum eingesetzt werden, üblicherweise in Mengen bis zu 1 Gew.-%.

Als Beispiele für Weichmacher seien Phthalsäuredioctylester, Phthalsäuredibenzylester, Phthalsäurebutylbenzylester, Kohlenwasserstofföle, N-(n-Butyl)benzolsulfonamid und o- und p-Tolylethylsulfonamid genannt. Die Mengen betragen üblicherweise bis zu 15 Gew.-%.



Die Herstellung der erfindungsgemäßen Formmassen kann nach an sich bekannten Verfahren erfolgen. Bevorzugt erfolgt die Herstellung durch Zugabe der Komponente B) sowie gegebenenfalls C) zur Schmelze der Komponente A).

5

Zweckmäßigerweise verwendet man hierzu Extruder, z.B. Einschnecken- oder Zweisechneckenextruder oder andere herkömmliche Plastifizierungsvorrichtungen wie Brabender-Mühlen oder Banbury-Mühlen.

10

Bevorzugt ist die Herstellung eines Batches (Konzentrat) aus A) und B), wobei 5 bis 50, vorzugsweise 15 bis 35 Gew.-% des Füllstoffes B) in eine Polyamidmatrix eingearbeitet werden. Dieses Konzentrat wird üblicherweise anschließend als physikalische

15 Mischung mit Polyamid verdünnt, so daß die eingangs beschriebenen Mengenverhältnisse des Füllstoffes in der Polymermatrix erzielt werden. Die Zusatzstoffe C) können bei dieser Herstellmethode sowohl in den Batch eingearbeitet als auch bei der anschließenden Verdünnung des Konzentrates zur Polymerschmelze zudosiert werden.

20

Erfindungsgemäß werden die eingangs beschriebenen Polyamidfolien in der Weise hergestellt, daß man aus den Komponenten A) bis C) mittels üblicher Breitschlitz- oder Blasfolienverfahren eine Folie herstellt. Die Verfestigung der Folie wird üblicherweise so  
25 durchgeführt, daß die Folie mittels Walzen oder sonstige geeignete Vorrichtungen durch ein Wasserbad oder temperierten Luftstrom hindurchgeführt wird.

Für die Herstellung von mono- oder biaxial orientierten Folien  
30 werden die Primärfolien in üblicher Weise nach der Verfestigung um mindestens das 1,5 fache, vorzugsweise mindestens 2 fache in mindestens einer Richtung gereckt. Dies kann man beispielsweise durch Führung der Folien über Walzen mit unterschiedlicher Drehgeschwindigkeit erreichen. Bei biaxial orientierten Folien recken  
35 dabei gleichzeitig seitlich angebrachte Vorrichtungen die Folie in der Breite.

Bei biaxial orientieren Schlauchfolien wird beispielsweise ein Druck von 1 bis 3 bar in den Schlauch gegeben, wobei der Druck  
40 sich nach den gewünschten Ausdehnungsmaßen der Folie richtet.

Um eine gute und reproduzierbare Kalibergenauigkeit bei biaxial orientierten Schlauchfolien zu erzielen, ist es jedoch vorteilhaft, die Folien nach der schmelzflüssigen Austragung aus dem Extruder in einer ersten Stufe auf Temperaturen von 0 bis 30°C, vorzugsweise 5 bis 25°C abzukühlen und anschließend in einer zweiten  
45 Stufe auf Temperaturen von 50 bis 95°C vorzugsweise 60 bis 90°C zu

erwärmen. Die vorstehenden Temperaturparameter ergeben sich aus der jeweiligen Glastemperatur der reinen Komponente A), d.h. zunächst wird bis unterhalb der Glastemperatur abgekühlt und anschließend die Folie auf Temperaturen oberhalb der Glastemperatur erwärmt. Da die Glastemperatur jedoch in Abhängigkeit von Feuchtigkeitsgehalt der Folie schwankt, wendet der Fachmann die obigen Temperaturbereiche an, welche durch routinemäßiges Experimentieren für die jeweilige Folie optimierbar sind.

- 10 Nach der Reckung der Folien können diese in heißer Luft (ca. 80 bis 160°C) oder Wasserdampf (60 bis 100°C) thermofixiert werden. Die Folien werden hierzu beispielsweise über Walzen durch eine entsprechend temperiertes Wasserbad oder geschlossenem Behälter mit temperiertem Luftstrom hindurchgeführt.
- 15 Bevorzugte mono- oder biaxial orientierte Folien weisen nach der Thermofixierung einen Rückschrumpfwert von 5 bis 30 %, vorzugsweise 10 bis 20 % auf. Der Rückschrumpfwert wird üblicherweise durch einminütiges Kochen der Folie in kochendem Wasser bestimmt.
- 20 Die erfindungsgemäßen Folien zeichnen sich durch gute Wasser- und Sauerstoffpermeationseigenschaften aus. Gleichzeitig zeigen insbesondere biaxial orientierte Schlauchfolien eine verbesserte Kalibergenauigkeit. Deshalb eignen sich die erfindungsgemäßen
- 25 Folien als Verpackungsmaterial für Lebensmittel und medizinische Geräte. Bei den Lebensmitteln sind als bevorzugte Verwendung Wursthüllen für Koch- und Brühwürste sowie für Käsewurst und vakuumverpackte Portionspackungen für Lebensmittel zu nennen.
- 30 Weiterhin eignen sich die erfindungsgemäßen Folien zur Herstellung von kaschierten oder coextrudierten Meterschichtfolien, welche mindestens eine Schicht aufgebaut aus den erfindungsgemäßen Folien enthalten.
- 35 Für Lebensmittelverpackungen werden häufig Mehrschichtaufbauten mit einer das Lebensmittel berührenden Polyolefinschicht, z.B. PE-Haftvermittler-PA oder PE-Haftvermittler-PA-Haftvermittler-PE, gewählt. Für Medizinanwendungen wird dabei wegen der Sterilisierbarkeit bei 120°C PE durch PP ersetzt. Für Wursthüllen Anwendungen
- 40 wird dagegen wegen der besseren Bräthftung eine das Lebensmittel berührende PA-Schicht gewählt, z.B. PA-Haftvermittler-PE-Haftvermittler-PA. Auch eine Konstruktion PA-Haftvermittler-PA ist vorteilhaft, wobei der auf Polyolefinen basierende Haftvermittler auch als H<sub>2</sub>O-Sperrschicht dient. In einer Mehrschichtfolie für
- 45 Wurstanwendungen ist die äußere, nicht in Lebensmittelkontakt stehende PA-Schicht bevorzugt dicker als die innere PA-Schicht,

ferner ist bevorzugt nur diese äußere PA-Schicht aus den Komponenten A) bis C).

Als geeignete Polyolefine seien Homo- und Copolymere von  $\alpha$ -Olefinen wie Ethylen, Propylen oder Butylen genannt. Als Haftvermittler zwischen Polyamid- und Polyolefinschicht werden üblicherweise Polyolefine mit sauren Gruppen eingesetzt (z.B. Maleinsäureanhydrid, Acrylsäure oder Methacrylsäure).

10 Derartige Mehrschichtfolien können durch Coextrusion oder Kaschierung hergestellt werden. Bei der Coextrusion werden mindestens zwei Folien über einen Mehrschichtextrusionskopf aus dem Extruder ausgetragen und auf diese Weise verbunden.

#### 15 Beispiele

Komponente A1: PA 6 mit Viskositätszahl (VZ) 195 ml/g (0,5 %ig in 96 %  $H_2SO_4$  bei 25°C nach ISO 307), Ultramid® B 35 der BASF AG

20

Komponente A2: PA 6 mit VZ 225 ml/g (Ultramid® B 36 der BASF AG)

Komponente A3: PA 6 mit VZ 249 ml/g (Ultramid® B4 der BASF AG)

25 Komponente A4: Copolyamid PA 6/66 (85:15) mit VZ 246 ml/g, (Ultramid® C 4 der BASF AG)

Komponente A5: PA 6 mit VZ 151 ml/g (Ultramid® B 3 der BASF AG)

30 Komponente A6: statistisches Copolyamid 6I6T/DIDT aus 35 % Terephthalsäure/65 % Isophthalsäure als Säurekomponenten und 96 % 1,6-Diaminohexan/ 4 % Dicycan(4,4'-Diaminodicyclohexylmethan) als Aminkomponenten: VZ 120 ml/g (Selar® 3246 von DuPont  
35 de Nemours Inc., USA)

Komponente B1: Herstellung des Füllstoffkonzentrats (Batch)

30 % eines Glimmers mit mittlerer Teilchengröße (gemessen mit  
40 Malvern Particle Size Analyzer) von 5  $\mu m$  ( $d_{50}$ -Wert), mittlere Dicke 0,6  $\mu m$ , mittlerer Durchmesser 24  $\mu m$ , Länge/Durchmesser-Verhältnis L/D=40 (diese Werte durch Auszählen von ca. 50 Teilchen am Rasterelektronenmikroskop) mit 0,8 % Aminosilan oberflächenbehandelt, Aspanger® SFG 40 von Aspanger AG, -2 870 Aspang) wur-  
45 den auf einem Zweiwellenextruder (ZSK 30 von Werner + Pfleiderer, 280°C, 200 U/min, 20 kg/h, Dosierung in die PA-Schmelze, scheinungsarme Schneckenkombination zur Verringerung der Teilchenzer-

## 10

kleinerung) mit 70 % PA 6 (Ultramid B<sup>®</sup>3, Komp. A 5) konfektio-  
niert, verstrangt, abgekühlt und granuliert.

5 Komponente B2: Herstellung wie B1, aber unter Verwendung von As-  
panger<sup>®</sup> SFG 20, L/D = 20, mittlerer Durch-  
messer: (d<sub>50</sub>) 12 µm.

10 Komponente B3: (Vergleich) Herstellung wie B1, aber unter  
Verwendung von calciniertem Kaolin (Polarite<sup>®</sup>  
102 A, Engelhardt Co) Teilchengröße d<sub>50</sub> 4 µm, L/D:2

15 Komponente B4: (Vergleich) Herstellung wie B1, aber unter  
Verwendung von Calciumcarbonat (Teilchengröße d<sub>50</sub>  
3,5 µm, L/D:1, Milicarb<sup>®</sup> von Omya GmbH, Köln)

## Beispiel 1

96,5 % PA 6 (Komp. A1) wurden mit 3,3 % Komp. B1 (entspricht  
1,0 % Feststoffgehalt) sowie 0,2 % feinteiligem Ethylen-bis-Stea-  
20 rylamid(EBS) versetzt und bei Raumtemperatur in einem Taumel-  
mischer vermischt. Diese Mischung wurde bei 260°C Masstemperatur  
mit einem Schlauchfolien-Extruder (45 mm) der Plamex GmbH, D-Kel-  
berg, zu einem Primärschlauch von 30 mm Durchmesser extrudiert,  
der mit einem Wasserbad von 9°C abgeschreckt wurde. Danach wurde  
25 der Schlauch in einem zweiten Wasserbad auf 70°C erwärmt und durch  
Druckluft auf 66 m (Aufblaufverhältnis 2,2) aufgeblasen. Gleich-  
zeitig wurde der Schlauch durch die unterschiedlichen Laufge-  
schwindigkeiten der Walzenpaare vor bzw. hinter der Aufblaszone auf  
das 2,5-fache in Längsrichtung gedehnt. Danach wurde der Schlauch  
30 mit einem Thermofixierofen mit erwärmter Luft als Medium auf 120°C  
erhitzt (thermofixiert), wobei die Verweilzeit 0,8 sec betrug,  
und anschließend aufgewickelt. Der verbleibende Rückschrumpfwert  
(sog. Kochschrumpf bei Eintauchen des Folienstreifens für 1 Min.  
in kochendes Wasser) betrug 22 % längs und 20 % quer, die Folien-  
35 stärke nach Verstrecken betrug 38 µm.

## Beispiele 2-19

Wie Beispiel 1, aber unter Verwendung der in Tab. 1 angegebenen  
40 Materialkombinationen

## Beispiel 20

96,65 % PA 6 (Komp. A1) wurden mit 3,3 % Komp. B1 (entspricht  
45 1,0 % Feststoffgehalt) sowie 0,05 % feinteiligem Ethylen-bis-  
stearylamid (EBS) versetzt und bei Raumtemperatur in einem  
Taumelmischer vermischt. Diese Mischung wurde bei 260°C Masse-

temperatur mit einem Weber 30-Blasfolienextruder (Durchmesser 35 mm) zu Schlauchfolie von 50  $\mu\text{m}$  Stärke verarbeitet (Messwerte s. Tabelle 2).

#### 5 Beispiele 21-31

Wie Beispiel 20, aber unter Verwendung in der Tabelle 2 angegebenen Materialkombinationen

10 Es wurden folgende Messungen durchgeführt:

- 1) Reißfestigkeit (in Längsrichtung) nach ISO 527
- 2)  $\text{O}_2$ -Permeabilität an Folienproben nach 24 h Konditionierung  
15 bei 100° rel. Feuchte, [ml 100  $\mu\text{m}^2$  bar d] nach ASTM-D 3985-81
- 3) Durchmesserkonstanz (als Maß für die Primärschlauchstabilität) durch Messung der Breite der zusammengelegten, orientierten Fertigfolie (=Schlauchumfang) über 5 m und Bestimmung  
20 der Differenz:  
 $\Delta d = d_{\text{max}} - d_{\text{min}}$  [mm].

25

30

35

40

45

Tabelle 1.

biaxial orientierte Folie, Herstellung analog Beispiel 1

Esp	PA(A)	PA	Additiv(B)	Additiv	Reiß- fest	O <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	Delta D	Verarbeitungsverhalten
					MPa	Perm.	Perm.	mm	
1	A1	B35	3,3% B1	SFG 20	220	35	9,5	0,41	gute Primärblasenstabilität, 2h Laufzeit ohne Störungen
2	A2		3,3% B1	SFG 20	235	36	9,6	0,36	dito
3	A3	B4	3,3 B1	SFG 20	235	36	9,7	0,44	dito
4	A1	B35	1,0% B1	SFG 20	225	43	10,9	0,33	dito
5V	A1	B35	-		235	46	11,6	0,95	leichte Primärblasenschwankungen, 2h Laufzeit ohne Störungen
6	A1	B35	10% B1	SFG 20	210	28	8,2	0,42	gute Primärblasenstab, 2h Laufzeit ohne Störungen, Sekundärschlauch leicht trübe
7	A1	B35	20% B1	SFG 20	195	26	7,8	0,30	dito, etwas trüber
8	A1	B35	3,3% B2	SFG 40	225	37	9,6	0,50	wie 1
9	A1	B35	5% B2	SFG 40	220	32	9,0	0,40	wie 1
10V	A1	B35	3,3% B3	Kaolin	230	47	11,2	1,00	wie 5V

Bsp	PA (A)	PA	Additiv(B)	Additiv	Reiß- fest	O <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	Delta D	Verarbeitungsverhalten
					MPa	Perm.	Perm.	mm	
11V	A1	B35	10% B3	Kaolin	219	44	11,0	1,20	wie 5V
12V	A1	B35	3,3 B4	CaCO <sub>3</sub>	210	45	11,5	1,25	wie 5 V
13V	A1	B35	10 B3	CaCO <sub>3</sub>	195	43	11,0	1,40	deutliche Primärblasen- schwankungen
14	A5	B3	3,3 B1	SFG 20	190	35	9,2	0,55	leichte Primärblasen- schwankungen
14V	A5	B3	-	-	195	45	11,0	1,80	starke Primärblasen- schwankungen, Schlauch platzt jeweils nach ca. 5 min Laufzeit
15	85%A1+15%A4	B35/C35	3,3 B3	SFG 20	222	37	9,7	0,35	sehr gute primärblasen- stabilität, sehr hohe Transparenz
16	85%A3/15% A4	B4/C35	3,3 B3	SFG 20	228	35	9,5	0,47	dito
17V	85%A3/15% A4	B4/C35	-	-	232	49	12,0	0,77	gute Primärblasenstabili- tät
18	85%A1/15% A6	B35Selar	3,3 B3	SFG 20	191	28	8,5	0,44	häufiges Schlauchplat- zen; bei 2.Wasserbad=80°C sehr gute Blasenstabil
19V	85%A1/15%A6	B35Selar	-	-	199	38	9,7	0,82	häufiges Schlauchplatzen, bei 2.Wasserbad=80°C gute Blasenstab.

Tabelle 2

unorientierte Schlauchfolie, Herstellung analog zu Beispiel 20

Beispiel	Komponente	PA	Additiv(B)	Additiv	Reiß- fest	O <sub>2</sub> -P	H <sub>2</sub> O Permeabilität
20	A1	B35	3,3% B1	SFG 20	78	40	12,0
21	A2	B36	3,3% B1	SFG 20	80	40	11,5
22	A3	B4	3,3% B1	SFG 20	80	39	11,7
23V	A1	B35	-	-	82	51	14,0
24V	A3	B4	-	-	82	53	14,5
23	A1	B35	20% B1	SFG 20	74	29	9,0
24V	A1	B35	3,3% B3	Kaolin	79	51	13,8
25V	A1	B35	10% B3	Kaolin	78	50	14,2
26V	A1	B35	3,3 B4	CaCO <sub>3</sub>	75	52	14,0
27V	A1	B35	10% B4	CaCO <sub>3</sub>	65	52	14,5
28	85% A3/15% A4	B4/C35	3,3 B3	SFG 20	77	44	12,2
29V	85% A3/15% A4	B4/C35	-	-	78	54	15,2
30	85% A3/15% A6	B35/Selar	3,3 B3	SFG 20	72	36	9,4
31V	85% A1/15% A6	B35/Selar	-	-	73	41	10,2



## Patentansprüche

1. Folien, bestehend aus
  - 5 A) 55 bis 99 Gew.-% mindestens eines thermoplastisches Polyamids
  - 10 B) 0,1 bis 15 Gew.-% eines mineralisches Füllstoffes mit einem Länge/Durchmesser (L/D)-Verhältnis von 1:5 bis 1:100
  - 15 C) 0 bis 30 Gew.-% weiterer Zusatzstoffe und Verarbeitungshilfsmittel,wobei die Summe der Gewichtsprozentage der Komponenten A) bis C) jeweils 100 % ergibt.
2. Folien nach Anspruch 1, in denen der mineralische Füllstoff
  - 20 B) aus einem blättchenförmiges Schichtsilikat besteht.
3. Folien nach den Ansprüchen 1 oder 2, in denen der mineralische Füllstoff B) Glimmer ist.
- 25 4. Folien nach den Ansprüchen 1 bis 3, wobei der mineralische Füllstoff B) einen mittleren Durchmesser von 0,1 bis 50 µm aufweist.
5. Folien nach den Ansprüchen 1 bis 4, enthaltend als Komponente
  - 30 A) Polyamid 6 oder ein Copolyamid 6/66 oder deren Mischungen.
6. Folien nach den Ansprüchen 1 bis 5, in denen das Polyamid A) eine Viskositätszahl (VZ) von 150 bis 300 ml/g (gemäß ISO 307) aufweist.
- 35 7. Verfahren zur Herstellung von Folien gemäß den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß man aus den Komponenten A) bis C) mittels üblicher Breitschlitz- oder Blasfolienverfahren eine Folie herstellt:
- 40 8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Folie gemäß den Ansprüchen 1 bis 6 nach der Verfestigung um mindestens das 1,5 fache in mindestens eine Richtung gereckt wird.
- 45

## 16

9. Verfahren nach den Ansprüchen 7 oder 8, dadurch gekennzeichnet, daß man die Folie nach der schmelzflüssigen Austragung aus dem Extruder in einer ersten Stufe auf Temperaturen von 0 bis 30°C abkühlt und anschließend in einer zweiten Stufe auf Temperaturen von 50 bis 95°C erwärmt.
10. Verfahren nach den Ansprüchen 7 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Folie gemäß den Ansprüchen 1 bis 6 nach der Rekung in heißer Luft oder Wasserdampf thermofixiert wird.
11. Mono- oder biaxial orientierte Folien erhältlich gemäß den Verfahrensbedingungen des Anspruchs 10, welche einen Rück-schrumpfwert von 5 bis 30 % nach der Thermofixierung aufweisen.
12. Verwendung der Folien gemäß den Ansprüchen 1 bis 6 und 11 sowie erhältlich gemäß den Verfahrensbedingungen der Ansprüche 7 bis 10 als Verpackungsmaterial für Lebensmittel und medizinische Geräte.
13. Verwendung der Folien nach Anspruch 12 als Wursthülle für Koch- und Brühwürste sowie für Käsewurst.
14. Verwendung der Folien gemäß den Ansprüchen 1 bis 6 und 11 sowie erhältlich gemäß den Verfahrensbedingungen gemäß den Ansprüchen 7 bis 10 zur Herstellung von coextrudierten oder kaschierten Mehrschichtfolien.
15. Coextrudierte oder kaschierte Mehrschichtfolien enthaltend mindestens eine Schicht aufgebaut aus Folien gemäß den Ansprüchen 1 bis 6 und 11.

35

40

45

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP 97/03900

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 6 C08L77/00 C08K7/00 C08K3/34 C08J5/18

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 6 C08K C08L C08J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 93 01108 A (DU PONT CANADA) 21 January 1993 see page 6, line 1 - line 28 see page 9, line 10 - line 23 ---	1-5
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 8704 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A18, AN 87-025230 XP002049829 & JP 61 281 401 A (SUMITOMO BAKELITE CO) , 11 December 1986 see abstract ---	1-4
X	US 4 412 103 A (FUJII KIYONOBU ET AL) 25 October 1983 see claims 1,6,7 ---	1-5
	-/-	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

### \* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "a" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

11 December 1997

Date of mailing of the international search report

09.01.98

Name and mailing address of the ISA  
European Patent Office, P.B. 5818 Patentaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Hoffmann, K

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. l. Application No

PCT/EP 97/03900

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 309 095 A (DU PONT) 29 March 1989 see claims 1,12-14 -----	1-4

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 97/03900

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9301108 A	21-01-93	CA 2113072 A	21-01-93
-----			
US 4412103 A	25-10-83	JP 1638378 C	31-01-92
		JP 2053999 B	20-11-90
		JP 57154994 A	24-09-82
		JP 57164697 A	09-10-82
		JP 1639832 C	18-02-92
		JP 2054000 B	20-11-90
		JP 58003499 A	10-01-83
		EP 0061270 A	29-09-82
-----			
EP 0309095 A	29-03-89	US 4952628 A	28-08-90
		AU 2152488 A	02-03-89
		JP 1090259 A	06-04-89
		JP 7005833 B	25-01-95
		US 5110855 A	05-05-92
		US 5194306 A	16-03-93
-----			

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 97/03900

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES		
IPK 6	C08L77/00	C08K7/00 C08K3/34 C08J5/18
Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE		
Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)		
IPK 6 C08K C08L C08J		
Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 93 01108 A (DU PONT CANADA) 21. Januar 1993 siehe Seite 6, Zeile 1 - Zeile 28 siehe Seite 9, Zeile 10 - Zeile 23 ---	1-5
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 8704 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A18, AN 87-025230 XP002049829 & JP 61 281 401 A (SUMITOMO BAKELITE CO) , 11. Dezember 1986 siehe Zusammenfassung ---	1-4
X	US 4 412 103 A (FUJII KIYONOBU ET AL) 25. Oktober 1983 siehe Ansprüche 1,6,7 ---	1-5
-/-		
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div> <input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen         </div> <div> <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie         </div> </div>		
<div style="display: flex;"> <div style="flex: 1;"> <p>* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :</p> <p>"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist</p> <p>"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)</p> <p>"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht</p> <p>"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist</p> </div> <div style="flex: 1;"> <p>"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist</p> <p>"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden</p> <p>"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist</p> <p>"Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist</p> </div> </div>		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche		Absenddatum des internationalen Recherchenberichts
11. Dezember 1997		09. 01. 98
Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter  Hoffmann, K

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 97/03900

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 309 095 A (DU PONT) 29.März 1989 siehe Ansprüche 1,12-14 -----	1-4

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Intern. Aktenzeichen

PCT/EP 97/03900

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9301108 A	21-01-93	CA 2113072 A	21-01-93
-----			
US 4412103 A	25-10-83	JP 1638378 C	31-01-92
		JP 2053999 B	20-11-90
		JP 57154994 A	24-09-82
		JP 57164697 A	09-10-82
		JP 1639832 C	18-02-92
		JP 2054000 B	20-11-90
		JP 58003499 A	10-01-83
		EP 0061270 A	29-09-82
-----			
EP 0309095 A	29-03-89	US 4952628 A	28-08-90
		AU 2152488 A	02-03-89
		JP 1090259 A	06-04-89
		JP 7005833 B	25-01-95
		US 5110855 A	05-05-92
		US 5194306 A	16-03-93
-----			